

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-118618
(43)Date of publication of application : 26.06.1985

(51)Int.Cl. C01B 31/04

(21)Application number : 58-222358 (71)Applicant : NIPPON PILLAR PACKING CO LTD
(22)Date of filing : 25.11.1983 (72)Inventor : MAEDA TOSHIHISA

(54) METHOD FOR DECREASING RESIDUAL SULFUR CONTAINED IN EXPANDED GRAPHITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the removal of sulfur from expanded graphite, easily and effectively, by oxidizing the expanded graphite containing residual sulfur with air in a specific air atmosphere.

CONSTITUTION: An expanded graphite containing residual sulfur is exposed to the atmosphere composed of air flowing at a rate of 0.1W10 liter/min 1g of the expanded graphite, at 400W650° C for 0.2W15hr, to effect the oxidation of the expanded graphite with air. Usually, an expanded graphite contains about 800W 6,000ppm of residual sulfur, however, the sulfur content can be reduced to about 0W300ppm by the above process. The problem of the apparatus corrosion can be solved nearly completely at a maximum sulfur content of about 300ppm. When the expanded graphite is used in the application such as solid catalyst for which the presence of impurities is absolutely prohibited, it is necessary to keep the residual sulfur to 0ppm, and it can be achieved by carrying out the above air- oxidation process under controlled condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特許公報 (B2)

平1-23406

⑬ Int.Cl.⁴

C 01 B 31/04

識別記号

101

庁内整理番号

Z-8218-4G

⑭⑮公告 平成1年(1989)5月2日

発明の数 1 (全3頁)

⑯発明の名称 膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法

⑰特 願 昭58-222358

⑯出 願 昭58(1983)11月25日

⑮公 開 昭60-118618

⑯昭60(1985)6月26日

⑰発明者 前田 利久 兵庫県西宮市仁川町2丁目8番36号

⑯出願人 日本ピラー工業株式会 大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号
社

審査官 山田 英毅

1

2

⑰特許請求の範囲

1 残留イオウを含む膨張黒鉛を、該膨張黒鉛1グラム当り0.1~10リットル/分の空気流量と400~650°Cの温度からなる雰囲気中に晒しつつ、0.2~15時間の保持時間にて空気酸化せしめることを特徴とする膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法。

発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明は、黒鉛のC軸方向に数十倍~数百倍に膨張させたいわゆる膨張黒鉛に含まれる残留イオウ(通常、膨張黒鉛には、800~6000PPmの残留イオウ量を含む)の低減方法に関し、特に残留イオウは、腐食の原因になり、膨張黒鉛の用途によつては、大きな障害になつてゐた残留イオウを約1/10以下に低減できる簡単な方法に関する。

(発明の背景)

一般に、膨張黒鉛は、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キツシュ黒鉛等の黒鉛層間に20~360倍C軸方向に膨張させた嵩比重0.003~0.020g/cm³の黒鉛である。そして係る膨張黒鉛の製造は、一般によく知られている如く、前述の各種何れかの黒鉛を出发物質として、これに、酸処理を施こし水洗い後、急激に加熱することによつて黒鉛を膨張させるものである。この場合、酸処理に供する酸としては、硫酸と硝酸、硫酸と過マンガン酸カリウム、硫酸と過塩素酸、硫酸と過酸化水素、等のいわゆる硫酸をベースとした混酸が用いられる。そして、この硫酸をベースとした混酸がなぜ必要な

のかという技術理由についても、種々研究されているが、少なくとも現在判明していることは、黒鉛をC軸方向に膨張せしめるのに欠くことが出来ないという事実である。

5 また最近では、膨張黒鉛の別な製造方法として電解酸化による方法も提唱されているが、係る方法も膨張させる黒鉛を硫酸の浴中に入れ、陽極酸化ないし陽極酸化陰極還元することによつて黒鉛層間に層間化合物(黒鉛酸性硫酸塩層間化合物)を生成した後、水洗し加熱膨張せしめる方法であり、製造工程中硫酸を必要とするものである。何れにしても、膨張黒鉛の製造工程中に硫酸を用いることが、現在の技術レベルでは、どうしても必要であり、得られた膨張黒鉛には、必ず、残留イオウが数千ppmオーダーで含まれているものである。

係る残留イオウを含む膨張黒鉛を、例えば、密封部材(パッキン等)や滑り部材(ペアリング等)等の産業用途に供せられる場合、残留イオウ20によつて誘発される腐食問題が、最近大きくクローズアップされており大きな障害となつてゐる。そして、膨張黒鉛中の残留イオウを除去する手段として、例えば、水素単体あるいは、アルゴン等の不活性ガスに水素を混合したガスを用いて膨張黒鉛に含まれる残留イオウを硫化水素として除去することも考えられるが、イオウの除去効果は無く、また装置が複雑化することや水素を用いるので危険である等の欠点を有し、膨張黒鉛に含まれる残留イオウの有効な除去手段はないのが現状である。

ある。

(発明の目的)

そこでこの発明は、膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減(ないし除去)せしめ、イオウによつて誘発される金属等からなる相手部材の腐食が解消されることを目的とし、簡便な方法にて効果的なイオウの除去を可能とした膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法の提供を目的とする。

(発明の要約)

この発明は、残留イオウを含む膨張黒鉛について、膨張黒鉛1グラムに対し0.1~10リットル/分の空気流量と400~650°Cの温度からなる雰囲気中に晒しつつ、0.2~15時間の保持時間にて空気酸化せしめることによつて膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減させる低減方法であることを特徴とする。

(発明の効果)

そして、この発明に従えば、腐食の原因となり、膨張黒鉛の用途によつては、致命的な障害となつてゐた膨張黒鉛に含まれる残留イオウを約1/10以下に低減できる。つまり通常、膨張黒鉛には、約800~6000ppm程度範囲のイオウ量を残留しているが、本発明の低減方法を採れば、ほぼ0~300ppmのイオウ量に低減できる。

そして、最大300ppm程度のイオウ量では、少なくとも腐食という面からは、ほぼ完全に解決できる。ただ、例えば、膨張黒鉛を固体触媒等の用途の如く、不純物を全く嫌う場合には、残留イオウ量として0ppmにしておくことが必要であり、本発明の空気酸化手段を調整すれば、可能である。

なお、本発明では、空気流量として、膨張黒鉛1グラム当り0.1リットル/分よりも小さくなると、空気酸化され難くなり一方10リットル/分よりも大きくなると雰囲気が空冷され、所望温度に保持されにくくなるので、0.1~10リットル/分の空気流量が最適である。また、雰囲気中の温度としては、400~650°Cが最適であり、650°Cを超える温度になれば、膨張黒鉛自体が灰化されやすくなり、一方イオウ自体の分解温度は示差熱分析の結果、約150°Cから分解を始めているが、二酸化イオウ($O_2 + S - SO_2$)として除去促進するためには、400°C以上が好ましい。

そして、係る雰囲気中に膨張黒鉛を晒す保時時

間としては、0.2~15時間が最適であり、この場合、雰囲気中の温度が高い程、保持時間は短かくなる。例えば、雰囲気温度が400°Cの場合、残留イオウを除去するためには、8時間以上15時間以内にて完全に空気酸化される。また、雰囲気温度が650°Cでは、0.2時間(12分間)から0.3時間(18分間)程度で完全に残留イオウを除去できる。

しかも、この発明の方法は、全く簡便な手段であるにもかかわらず、極めて有効に膨張黒鉛に含まれる残留イオウを低減できるものである。

(発明の実施例)

この発明の実施例を以下に詳述する。なお、添付した図面は、この発明を実現し得るための装置例の概略断面図であり、実施例の説明上、この図面に基づき詳述する。図面において、残留イオウを含む膨張黒鉛粒子1は、ホッパー2に投入され、仮成形およびガイドを兼ねたロール3, 3'によって、シート状に仮成形されて、石英からなる耐熱炉4に送られる。耐熱炉4の外壁には、加熱コイル5を設けており、空気流入口6および空気排出口7が耐熱炉4の各側壁に形成している。そして、シート状に仮成形された残留イオウを含む膨張黒鉛粒子1は、耐熱炉4内において、前述した空気酸化条件のもとで、残留イオウを極めて効率よく除去された後、成形ロール8によって成形され、残留イオウが低減(ないし除去)された膨張黒鉛シート1'としてロール9に連続的に巻取られてゆく。

そして係る装置にて、この発明に係る方法を実施した実施例を次表に示す。

表

	空気酸化の条件	膨張黒鉛に含まれる残留イオウ量	
		処理前	処理後
実施例 1	空気流量: 0.2 ℥/分 炉内の温度: 450°C 保持時間: 8 時間	5026 ppm	107 ppm
実施例 2	空気流量: 10 ℥/分 炉内の温度: 650°C 保持時間: 12分間	861 ppm	1.3 ppm

注) 表中の空気流量は、膨張黒鉛1グラム当たりの流量

上記実施例に示されたように、この発明に係る膨張黒鉛に含まれる残留イオウの低減方法は極めて有効であることが確認された。そして、この発明によつて、今まで、残留イオウによつて防げられてゐた膨張黒鉛の用途を一段と飛躍せしめるものと信じる。

図面の簡単な説明

図面は、この発明を実現し得るための装置例であり概略断面図である。

10 1……残留イオウを含む膨張黒鉛粒子、1'…
…残留イオウが低減された膨張黒鉛シート、4…
…耐熱炉、5……加熱コイル、6……空気流入口、
7……空気排出口。

